

28/5/15
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004453522

WPI Acc No: 1985-280400/*198545*

Related WPI Acc No: 1993-269799

XRAM Acc No: C85-121544

XRPX Acc No: N85-209149

Pyrazolo (1,5-B)-(1,2,4)triazole derivs. prepn. - by effecting
ring-closure condensn. with N-aminotriazolium salt and acid anhydride

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60190779	A	19850928	JP 8445601	A	19840312	198545 B
JP 92079349	B	19921215	JP 8445601	A	19840312	199302

Priority Applications (No Type Date): JP 8445601 A 19840312

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 60190779	A		19		
-------------	---	--	----	--	--

JP 92079349	B	15	C07D-487/04	Based on patent JP 60190779	
-------------	---	----	-------------	-----------------------------	--

Abstract (Basic): JP 60190779 A

Prepn. of pyrazolo-(1,5-b)(1,2,4)triazole derivs. is effected by
subjecting N-aminotriazolium salt of formula (I) (where R1 is H,
(substd.) alkyl, or (substd.) aryl, R2 is (substd.) alkyl, or (substd.)
aryl, and X is an acid radical) and an acid anhydride of formula (II)
or (III) (where R3 is H, alkyl, aryl or substd. aryl) to ring-closure
condensation to give 7-acylated pyrazolo(1,5-b)(1,2,4)triazole of
formula (IV).

ADVANTAGE - Novel aza-pentalene cpds. useful as magenta couplers
for colour photographs and also as intermediates for producing
sensitising pigments for photographs, can be prepared. These compounds
can also be used as intermediates of prodn. of pharmaceuticals.

Dwg.0/0

Title Terms: PYRAZOLO; TRIAZOLE; DERIVATIVE; PREPARATION; EFFECT; RING;
CLOSURE; CONDENSATION; N; AMINO; TRIAZOLIUM; SALT; ACID; ANHYDRIDE

Index Terms/Additional Words: PHOTOGRAPH; COUPLE; PHARMACEUTICAL

Derwent Class: B02; E23; G06; P83

International Patent Class (Main): C07D-487/04

International Patent Class (Additional): G03C-007/333; G03C-007/38

File Segment: CPI; EngPI

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-190779

⑬ Int. Cl.⁴C 07 D 487/04
G 03 C 7/38

識別記号

1 3 9

庁内整理番号

8115-4C
6771-2H

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月28日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全19頁)

⑮ 発明の名称 ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導体の製造方法

⑯ 特 願 昭59-45601

⑰ 出 願 昭59(1984)3月12日

⑱ 発 明 者 佐 藤 忠 久 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
 ⑲ 発 明 者 川 岸 俊 雄 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
 ⑳ 発 明 者 古 舘 信 生 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
 ㉑ 出 願 人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地
 会社
 ㉒ 代 理 人 弁理士 飯田 敏三

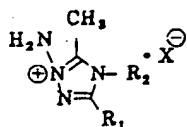
明 細 書

1. 発明の名称

ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール
 誘導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

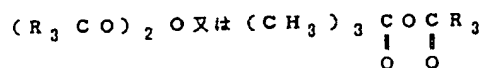
(1) 一般式



(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R_2 はアルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 X は酸根を示す。)

で表わされる N-アミノトリアゾリウム塩と一般

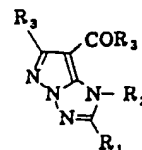
式



(式中 R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示す。)

で表わされる 7-アシル化ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールを得ることを特徴とする

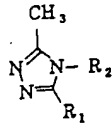
式



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は前記と同じ意味をもつ。)

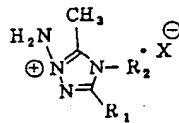
で表わされる 7-アシル化ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールを得ることを特徴とする
 ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導体の製造方法。

(2) 一般式



(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R_2 はアルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示す。)

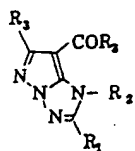
で表わされるトリアゾール化合物をN-アミノ化して前記一般式



(式中、 R_1 及び R_2 は前記と同じ意味をもつ。 X は酸根を示す。)

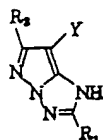
キル基、アリール基又は置換アリール基を示す。)

で表わされる酸無水物とを塩化縮合させて、一般式



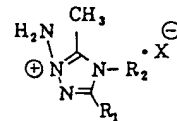
(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は前記と同じ意味をもつ。)

で表わされる 7-アシル化ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールを得、これを脱アシル化後、還元して離脱基 Y を導入して、一般式



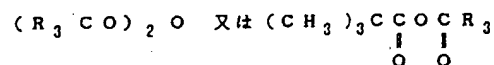
で表される N-アミノトリアゾリウム塩を得る特許請求の範囲第 1 項記載のピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導体の製造方法。

(3) 一般式



(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R_2 はアルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 X は酸根を示す。)

で表わされる N-アミノトリアゾリウム塩と一般式



(式中 R_3 は水素原子、アルキル基、置換アル

キル基、アリール基又は置換アリール基を示す。)

で表わされるピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール化合物を得ることを特徴とするピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導体の製造方法。

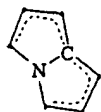
3. 発明の詳細な説明

(発明の分野)

本発明は、新規なピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導体の製造方法に関する。

(発明の背景)

橋頭位に窒素原子を有し、この窒素原子とさらにもう 1 つの窒素原子の孤立電子対を含めて 10 個の π 電子の相互作用が可能な、全体で最低 2 個、最高 8 個の窒素原子を有する一般式



.....(I)

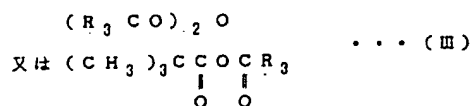
…：移りうる3つの二重結合を示す。

・：空素又は炭素原子を示す。

で表わされる5-5融合多環系化合物は通例「アザペンタレン」と呼ばれる。この化合物はこれまで構造化学的な興味、生理活性物質としての興味及び写真化学におけるマゼンタカプラーとしての興味から主に研究がなされてきた(J. Elguero, R. Jacquier, S. Mignonnac-Mondon, J. Heterocyclic Chem., **10**, 411 (1973), H. Koga, M. Hirobe, T. Okamoto, Chem. Pharm. Bull., **22**, 482 (1974), J. Bailey, J. C. S. Perkin I 2047 (1977), 特公昭47-27411号, 特開昭50-129588号など参照)。

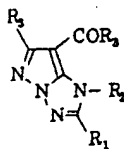
本発明者らはこのようなアザペンタレン化合物の合成法について種々研究を重ねた結果、ある種のN-アミノトリアゾリウム塩と酸無水物とを環

般式



(式中、 R_3 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示す。)

で表わされる酸無水物とを環化縮合させて一般式



.....(IV)

(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は前記と同じ意味をもつ。)

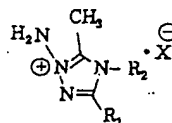
で表わされる7-アシル化ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールを得ることを特徴とするピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導

化縮合させることにより新規な骨格のアザペンタレン化合物を得ることができ、該化合物がカラー写真のマゼンタカプラーとして極めて優れた特性を示すことを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

(発明の構成)

すなわち本発明は、

1) 一般式



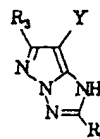
.....(II)

(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R_2 はアルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 X は酸根を示す。)

で表わされるN-アミノトリアゾリウム塩と、一

体の製造方法、及び

2) 前記一般式 (IV) で表わされる7-アシル化ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールを脱アシル化後還元して、あるいはさらにカップリング離脱基 Y を導入して一般式



.....(V)

(式中、 R_1 及び R_3 は前記と同じ意味をもち、Y は水素原子又はカップリング離脱基を示す。)

で表わされるピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール化合物を得ることを特徴とするピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導体の製造方法

を提供するものである。

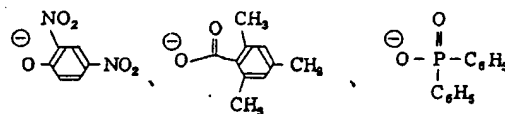
上記一般式 (II)、(III)、(IV)、及び

(V) で表わされる化合物において R_1 及び R_3 のアルキル基はメチル、エチル、プロピル、ブチル基のような低級アルキル基から炭素原子数22までの高級アルキル基、例えば、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、トリデシル基、オクタデシル基などを意味し、直鎖でも分岐鎖でもよい。特に R_1 としてはメチル基が好ましい。また R_1 、 R_3 のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などがあげられ、置換アルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などが、置換アリール基としてはハロゲンフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、アルコキシフェニル基などがあげられる。またこれらの R_1 及び R_3 は反応に不活性な基、例えばアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子などを置換基として有していてもよい。

次に上記一般式(II)及び(IV)で表わされる化合物中 R_2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アル

キル基及びペンチル基、ヘキシル基、ドデシル基などの高級アルキル基が含まれ、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基などが、置換アルキル基としてはベンジル基、フェネチル基、p-メトキシフェニルメチル基、m-ニトロフェニルメチル基などが含まれ、これらは、 R_1 、 R_3 と同様の反応に不活性な基を置換基として有していてもよい。特に R_2 が置換されていてもよいベンジル基の場合は、後の工程で該置換基を逐元的に除去しやすいために、1H-体を製造する場合は有利である。

上記一般式(II)中、Xの酸根としては酸根、例えば塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲンアニオン、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3SO_3^- 、



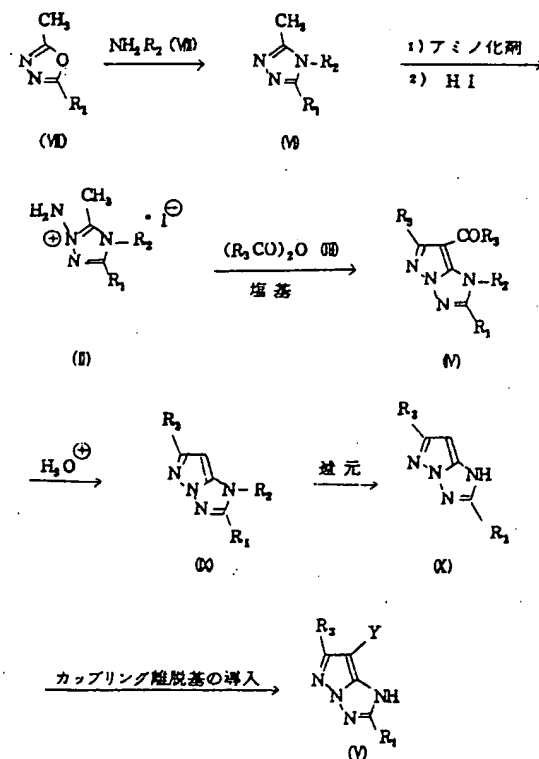
などが包含される。

なお、本発明方法により得られるピラゾロ

[1, 5-b][1, 2, 4]トリアゾール誘導体であって、 R_1 、 R_2 又は R_3 の基上に上記のようにさらに置換基を有する化合物は、後記反応行程式に従って直接得ることができるが、この行程でまず本発明の基本骨格であるピラゾロー [1, 5-b][1, 2, 4]トリアゾール環を形成してから、後続反応によって所望の置換基へと誘導してもよい。必要な場合には7-位がアシル基、 R_2 がベンジル基などの保護基を有する化合物で誘導してもよい。例えば後の実施例6において示すように本発明の化合物11のアミノ基は公知の方法で酸アニリド13などに誘導できる。

本発明方法の反応行程は、前記一般式(II)のXがヨウ素イオンの場合について示せば次の通りである。

反応行程式



以下、上記反応行程式に従い本発明方法の実施態様を説明する。

本発明においてトリアゾール化合物(Ⅳ)はオキサジアゾール(Ⅳ)と有機一級アミン(Ⅳ)との反応により容易に得られる。反応温度は通常50~150℃の範囲で開始させ、脱水反応の生成水がおだやかに蒸発する条件で完結させる。反応時間は通常0.1~8時間の範囲であるがこれに限定されない。なおオキサジアゾールはBer., 32巻797頁(1899年)に記載の方法で合成することができる。

次にトリアゾール化合物(Ⅴ)のアミノ化によるN-アミノトリアゾリウム塩(Ⅱ)の合成は、アミノ化剤としてヒドロキシルアミン-O-スルホン酸、O-(2,4-ジニトロフェニル)ヒドロキシルアミン、O-ジフェニルホスホリルヒドロキシルアミンを用いて行うことができる。本発明に使用しうるその他のアミノ化剤は、Y. Tamura et, al, Synthesis, 1977, 1~17及び同文献の引例に記載されている。このアミン化反応は、通

常、反応温度0℃~100℃で0.1~5時間の範囲で行う。トリアゾール化合物とアミノ化剤のモル比は一般に1:1であるが、両者のうち安価な方を過剰に使用してもよい。

N-アミノトリアゾリウム塩(Ⅱ)と酸無水物(Ⅲ)との環化縮合反応は塩基の存在下で行われる。塩基としてはアミン類、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウムなどを用いることができる。この反応において、N-アミノトリアゾリウム塩に対し、酸無水物を少なくとも3当量、塩基を少なくとも5当量用いることが望ましい。酸無水物及び塩基の量がこの下限未満では、反応収率が低下する。これは、酸無水物が前記下限未満では、反応中間体から目的物を与えない副反応が進行するためと考えられる。反応温度は一般に100℃~180℃が使用できるが120℃以上が好ましく、反応時間は酸無水物の種類及び量により異なり、特に制限はないが一般に0.5~20時間の範囲である。反応溶媒は不活性溶媒であればどのようなものでもよく、例えばジメチルホルムアミド

(DMF)、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどが通常用いられるが、低級の酸無水物を反応成分として用いるときは、これを過剰量として溶媒とすることもできる。

酸無水物(Ⅲ)の具体例としては、無水ギ酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水ラウリン酸、無水安息香酸、無水メトキシカルボニルプロピオン酸、無水エトキシカルボニルプロピオン酸、無水4-(p-ニトロフェニル)酪酸などがあげられる。また上記一般式(Ⅲ)の酸無水物には混合酸無水物も包含されるが、この場合の具体例としては、トリメチル酢酸との混合酸無水物が好ましいものとしてあげられる。

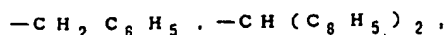
この環化縮合反応の生成物である7-アシル化ピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール(Ⅳ)を脱アシル化、還元して化合物(Ⅴ)、(Ⅵ)とする。

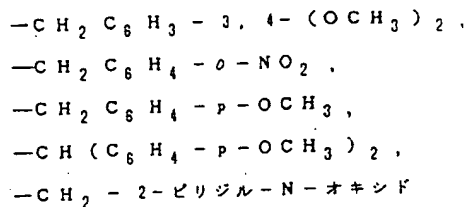
脱アシル化は、一般的な方法に準じて、硫酸による酸性条件下、室温~200℃で沸騰する溶剤例例えば、エタノールなどを含む水溶液中で加熱還流

することにより達成できる。これを中性に戻した後、目的物を抽出などによる分離し、必要に応じ精製する。

なお、7位にN原子が結合した離脱基を導入するために、7位をまずニトロソ化する場合には、脱アシル反応はニトロソ化と同時に行うようにしてもよい。

次に化合物(Ⅴ)の還元により、1-位の窒素原子に結合した置換基 R_2 が除去されて1H-ピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール化合物(Ⅵ)が得られる。置換基 R_2 はこの還元処理により好適に除去し得るものを選択することが望ましい。このような保護基については、例えばMcComie著 Protective Groups in Organic Chemistry (1973年、Plenum社刊)あるいは、T. W. Green 著 Protective Groups in Organic Synthesis (1981年、Wiley-Interscience社刊)に多く記載されている。この中でも、本発明に使用するのに好ましい R_2 としては、





などがある。これらの置換基 R_2 を除去するための反応条件としては、接触還元あるいはアルカリ金属による還元などがある。この例をあげると、パラジウム黒/水素、パラジウム-炭素/水素、パラジウム-アルミナ/水素、ナトリウム/液体アンモニア、リチウム/液体アンモニアなどがある。なかでもナトリウム金属/液体アンモニウムが高い収率を与える。

上記反応行程の各工程で、得られる所望化合物は何ら単離することなく引き続く反応に供してもよいが、通常適当な単離手段により単離精製される。このような手段としては例えば溶媒抽出法、再結晶法、ろ過法、カラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー等を例示できる。

本発明法において、一般式 (X) で表わされる

シーピラゾロ [1, 5-b] トリアゾールを合成することができる。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカプラーが合成できる。(米国特許 3,926,631号、特開昭57-70817号参照)

(2) 酸素原子を連結する方法

酸素原子を連結する方法には大きく分けて3つの方法がある。第1の方法は、米国特許 3,419,391号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元(例えば、Pd-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、7-アミノピラゾロ [1, 5-b] トリアゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許第 3,725,067号に記載の方法、すなわち、適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモコハク酸イミド等によって7位をハロゲン化し、その後、特公開50

1H-ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール化合物をさらに処理して7位に周知のカップリング離脱基を導入し前記一般式 (V) で表わされるピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール化合物としてもよい。このことは、写真系でカプラーとして使用される化合物に関し、ハロゲン化銀によって酸化された芳香族一級アミンの酸化生成物とのカップリング反応速度の調整及び使用銀量の削減のため適宜に行われている手法であり、それ自体公知のことである。

以下にカップリング離脱基の一般的な導入法について説明する。

(1) 酸素原子を連結する方法

本発明の4当量母核カプラー、ピラゾロ [1, 5-b] トリアゾール型カプラーと、芳香族一級アミンの酸化生成物とを反応させて色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解してケトン体とし、このケトン体をPd-炭酸を触媒とする水素添加、Zn-酢酸による還元又は水素化ホウ素ナトリウムによる還元処理して、7-ヒドロキ

-45135号に記載の方法で窒素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ザアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、7位に窒素原子で連結したカプラーを合成することができる。酸素原子で連結した化合物のうち、7位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で合成することができる。

第3の方法は、8 π または10 π 電子系芳香族窒素ヘテロ環を7位に導入する場合に有効な方法で、特公開57-36577号に記載されているように前記第2の方法で合成した7-ハロゲン体に対して2倍モル以上の8 π または10 π 電子系芳香族窒素ヘテロ環を添加し50~150℃で無溶媒加熱するか、またはジメチルホルムアルデヒド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、30~150℃で加熱することによって7位に窒素原子で連結した芳香族窒素ヘテロ環基を導入することができる。

(3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基が7位に置換したカブラーは米国特許3,227,554号に記載の方法、すなわちアリールメルカプトタン、ヘテロ環メルカプトタンおよびその対応するジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶解し、塩素または塩化スルフリルでスルフェニルクロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した4当量ピラゾロ〔1,5-b〕トリアゾール系カブラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカプト基を7位に導入する方法としては米国特許4,264,723号記載の方法、すなわちカブラーのカップリング活性位置にメルカプト基を導入し、このメルカプト基にハライドを作用させる方法とS-(アルキルチオ)イソチオ尿素塩酸塩(又は臭素塩酸)によって一工程で合成する方法とが有効である。

また、本発明方法においては、一般式(X)及び(V)で表わされるピラゾロ〔1,5-b〕〔1,2,4〕トリアゾール化合物の2位及び8位の置換基 R_4 及び R_5 をそれぞれ公知の方法、

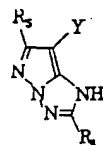
スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基を表わし、Yは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基または酸素原子、窒素原子、炭素原子で、もしくはイオウ原子を介してカップリング位の炭素と結合する基でカップリング離脱する基を表わし、 R_4 、 R_5 又はYが2個の基となりビス体を形成してもよく、

また一般式(XI)で表わされる部分がビニル単量体に含まれるときは、 R_4 又は R_5 のいずれかは単なる結合又は連結基をあらわし、これを介して一般式(XI)で表わされる部分はビニル基に結合する。

さらに詳しくは、 R_4 、 R_5 は各々水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、

例えば上記カップリング離脱基の導入方法に準じ、適宜処理して、写真化学的に許容される所望の基に変換してもよい。

こうして本発明方法を利用して誘導されるピラゾロ〔1,5-b〕〔1,2,4〕トリアゾール誘導体は次の一般式で表わすことができる。



.....(X)

但し、式中、 R_4 、 R_5 は水素原子または置換基を表わし、Yは水素原子またはカップリング離脱基を表わす。好ましくは、 R_4 、 R_5 は水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、

等)アルキル基(炭素数1~32の直鎖、分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、で、これらは酸素原子、窒素原子、イオウ原子、カルボニル基で連結する置換基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換していてもよく、例えば、メチル基、プロピル基、ヒープチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、2-メタンスルホニルエチル基、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル基、3-[4-(2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ドデカンアミノ)フェニル]プロピル基、2-エトキシトリデシル基、トリフルオロメチル基、シクロペンチル基、3-(2,4-ジヒポアミルフェノキシ)プロピル基、等)アリール基(例えば、フェニル基、4-ヒープチルフェニル基、2,4-ジヒポアミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-

ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルエトキシ基、2-メタンスルホニルエトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-ヒープチルフェノキシ基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、 α -(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブチルアミド基、 γ -(3-ヒープチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、 α -(4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル)フェノキシ)デカンアミド基、等)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ-5-テトラデカンアミノアニリノ基、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ-5-(α -(3-ヒープチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド)アニリノ基、等)、ウレイド基、例えば、フェニルウレ

イド基、メチルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基、等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ基、等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基、3-(4-ヒープチルフェノキシ)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブトキシ-5-ヒープチルフェニルチオ基、3-ペンタデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、4-テトラデカンアミドフェニルチオ基、等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、*p*-トルエンスルホンアミド基、オクタデカンスルホンアミド基、2-メチルオキシ-5-ヒープチルベン

ゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル基、等)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、等)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、

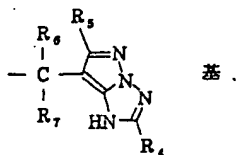
等)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基、等)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリルオキシ基、等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、等)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基、3-オクタデセニルスルシンイミド基、等)、ヘテロ環チオ基(例えば、

2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基、2-ピリジルチオ基、等)、スルフィニル基(例えば、ドデカンスルフィニル基、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル基、3-フェノキシプロピルスルフィニル基、等)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基、等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基、等)、アシル基(例えば、アセチル基、3-フェニルプロパノイル基、ベンゾイ

ル基、4-ドデシルオキシベンゾイル基、等)を
表わし、

Yは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原
子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシ基、
又は酸素原子で連結する基(例えば、アセトキ
シ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ
基、2,4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エト
キシオキサロイルオキシ基、ビルビニルオキシ
基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-
シアノフェノキシ基、4-メタンスルホンアミ
ドフェノキシ基、4-メタンスルホニルフェノキ
シ基、 α -ナフトキシ基、3-ペンタデシルフェ
ノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、
エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオ
キシ基、2-フェネチルオキシ基、2-フェノキ
シエトキシ基、5-フェニルテトラゾリルオキシ
基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、窒素
原子で連結する基(例えば、ベンゼンスルホンア
ミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、
ヘプタフルオロブタンアミド基、2,3,4,

オクタンスルホンアミドフェニルチオ基、ベンジ
ルチオ基、2-シアノエチルチオ基、1-エトキ
シカルボニルトリデシルチオ基、5-フェニル
2,3,4,5-テトラゾリルチオ基、2-ベン
ゾチアゾリル基、チオシアノ基、N,N-ジエチ
ルチオカルボニルチオ基、ドデシルオキシチオカ
ルボニルチオ基、等)、炭素原子で連結する基
(例えば、トリフェニルメチル基、ヒドロキシメチ
ル基、N-モルホリノメチル基、

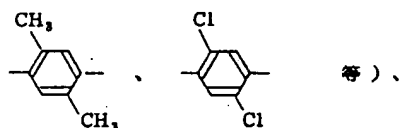


但しR₆、R₇は水素原子、アルキル基、アリー
ル基、ヘテロ環基を表わし、R₄、R₅はす
でに定義したと同じ意味を有する、等)、を表わ
す。

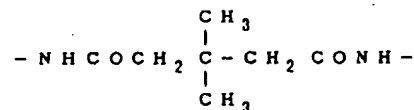
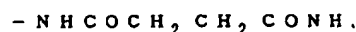
R₄、R₅またはYが2価の基となってビス体
を形成する2価の基をさらに詳しく述べれば、

5,6-ペンタフルオロベンズアミド基、オク
タンスルホンアミド基、p-シアノフェニルウレ
イド基、N,N-ジエチルスルファモノイルアミ
ノ基、1-ピペリジル基、5,5-ジメチル
2,4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、1
-ベンジル-エトキシ-3-ヒタントイニル基、
2N-1,1-ジオキソ-3(2H)-オキソ
1,2-ベンゾインチアゾリル基、2-オキソ
1,2-ジヒドロ-1-ピリジニル基、イミダゾ
リル基、ピラゾリル基、3,5-ジエチル-1,
2,4-トリアゾール-1-イル、5又は6-ブ
ロモベンゾトリアゾール-1-イル、5-メチル
-1,2,3,4-トリアゾール-1-イル基、
ベンズイミダゾリル基、4-メトキシフェニルア
ゾ基、4-ピペロイルアミノフェニルアゾ基、2
-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ
基、等)、イオウ原子で連結する基(例えば、フ
ェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、
2-メトキシ-5-ヒ-オクチルフェニルチオ
基、4-メタンスルホニルフェニルチオ基、4-

R₄、R₅は置換又は無置換のアルキレン基、例
えば、メチレン基、エチレン基、1,10-デシ
レン基、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、
等)、置換又は無置換のフェニレン基(例えば、
1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン
基、



-NHCO-R₈-CONH-基(R₈は置換も
しくは無置換のアルキレン基又はフェニレン基を
表わし、例えば



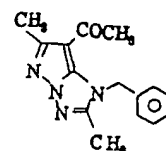
を示す。)である。

次に、上記一般式(XI)で表わされるピラゾロ
[1,5-b][1,2,4]トリアゾール誘導体の具体
例を以下に例示するが、本発明はこれによって限

定されるものでないことは勿論である。

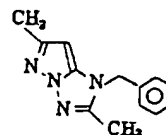
(物理的データ)

融 資



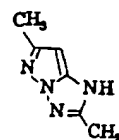
1

105 ~ 107 c



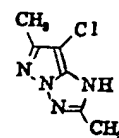
2

87 ~ 88 ㄸ



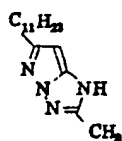
3

274 ~ 275 °C
(分解)



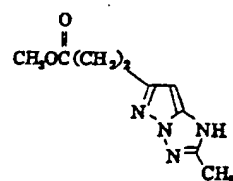
3

250 ~ 255℃
(分解)



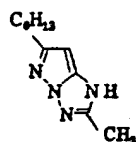
25

154 ~ 155 ㄸ



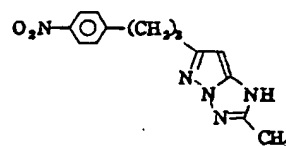
2

120 ~ 122 ㄸ

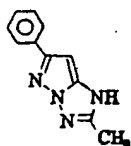


6

105 ~ 110 ℃

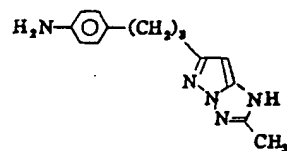


10



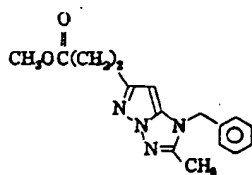
7

~190℃
(分解)

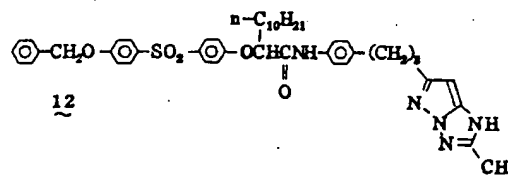


11

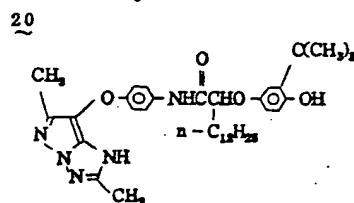
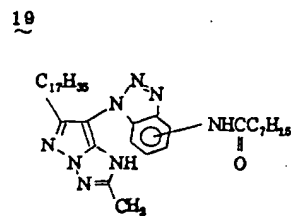
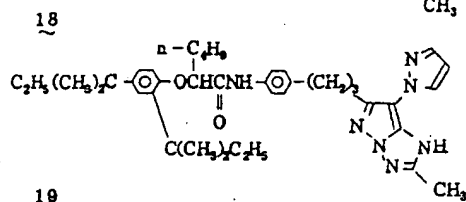
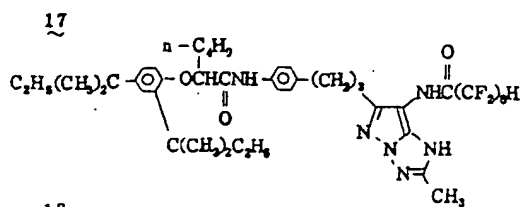
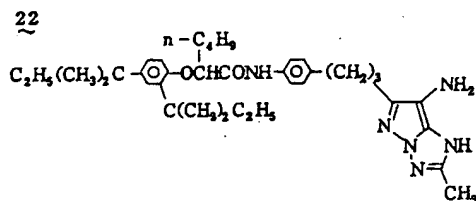
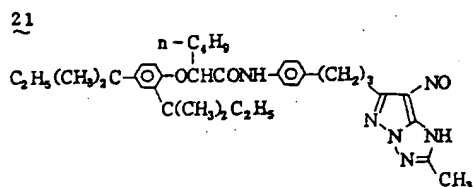
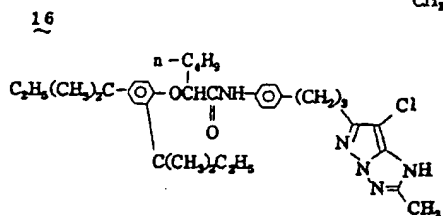
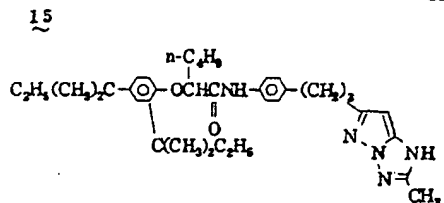
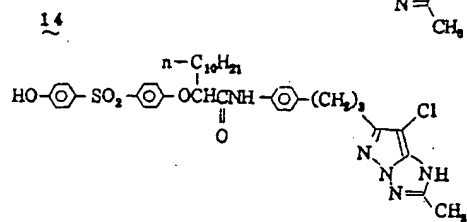
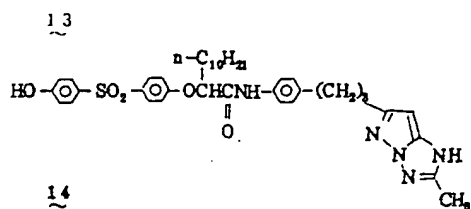
199 ~ 203 ㄸ



8



12



(発明の効果)

本発明によれば、カラー写真のマゼンタカプラーとして、また、写真用増感色素製造の中間体として有用な、新規なアザベンタレン化合物であるピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導体を製造することができる。また本発明の化合物は、生理活性物質として使用できる可能性を有し、さらに医薬品製造の中間体となりうる。

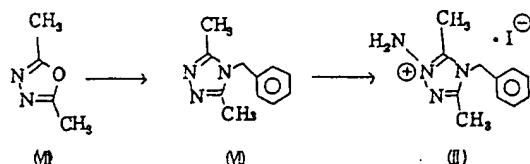
この化合物は、芳香族一級アミンの酸化生成物とカップリングして、極めて色相良好かつ従来のピラズロン系の色素より、光、熱堅牢性が優れたマゼンタ色素を生成する。

(実施例)

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例 1 (例示化合物 1, 2, 3 の合成)

(A) 1-アミノ-4-ベンジル-3, 5-ジメチルトリアゾリウムヨード (II) の合成



なお以下の実施例中、(II)として、特に断わらない限り、この 1-アミノ-4-ベンジル-3,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾリウムヨードを使用し

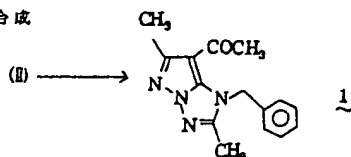
た。
(i) テトラアセチルヒドラジンの熱分解により得られる 2,5-ジメチル-1,3,4-オキサジアゾール (VII) 19g (0.19mol) とベンジルアミン 31g (0.29 mol) を 110℃ で 4時間反応させ、4-ベンジル-3,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾール (VI) 28g を得た。収率 73%、融点 125 ~ 127℃。

ヒドロキシルアミン-O-スルホン酸 66g (0.58mol) と水酸化カリウム 40g (85%, 0.61 mol) とから調製したヒドロキシルアミン-O-

リ) 加え、さらにこの温度で 2時間攪拌した。ジクロロエタンを減圧留去後、100ml の水に残液を溶かし、57%のヨウ化水素酸水溶液で pH を 3 にした。2,4-ジニトロフェノールが析出してくるが、酢酸エチルで抽出 (3回) して除去した。水層を濃縮し、残渣をエタノールから再結晶させて (II) を収率 70% で得た。

なお、アミノ化剤として、O-ジフェニルホスフィニルヒドロキシルアミン (Synthesis, 592 (1982), Tetrahedron Lett., 23, 3835 (1982)) を使用する場合もほぼ同様に行うが、この場合、ヨウ化水素酸で処理後、抽出することなくジフェニルホスフィン酸をろ過により回収 (90% 以上) することができた。

(B) 7-アセチル-1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ [1,5-b] [1,2,4] トリアゾール (1) の合成



スルホン酸カリウムの水溶液と上記トリアゾール (VI) 75g (0.4mol) とを 80~90℃ で 6時間反応させ、室温に戻したのち、50%の炭酸カリウム水溶液で pH 8~9 に調節した。生成した硫酸カリウムをろ別し、ろ液をクロロホルムで 3回抽出した。このクロロホルム抽出液から出発物質であるトリアゾールが 44g (59%) 回収された。水層を氷冷下 57%ヨウ化水素酸水溶液で pH 3 にすると結晶が析出した。この結晶をろ別し、-20℃ でエタノールから再結晶することにより (II) 39g (31%) を淡黄色結晶として得た。

(ii) アミノ化剤として O-(2,4-ジニトロフェニル) ヒドロキシルアミン (J. Org. Chem. 38 1239 (1973)) を使用して、次のようにして (II) を合成した。

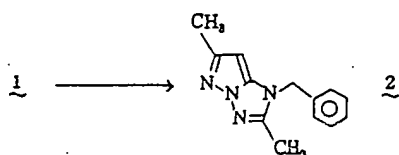
4-ベンジル-1,2,4-トリアゾール (VI) 35g (0.19 mol) をジクロロエタン 300ml に加え、70℃ に加熱下に激しく攪拌し、この中に O-(2,4-ジニトロフェニル) ヒドロキシルアミン 25g (0.13 mol) を少しずつ (約 35 分間にわた

N-アミノトリアゾリウムヨード (II) 8g (0.025mol) を DMF (ジメチルホルムアミド) 50ml に溶かし、無水酢酸 40ml を加え、120℃ に加熱した。次いで酢酸ナトリウム 12.5g を加え、120~130℃ で 4時間攪拌した。DMF、無水酢酸などを減圧留去後、飽和の炭酸ナトリウム水溶液で塩基性としたのちクロロホルムで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去したところ褐色の油状物が得られた。これを n-ヘキサン-酢酸エチルの溶媒系でシリカゲルカラムにより精製して、7-アセチル-1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ [1,5-b] [1,2,4] トリアゾール (1) 3.2g (47%) を得た。融点 105~107℃

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm) : 2.36(3H, s) 2.43(3H, s) 2.60(3H, s) 5.80(2H, s) 7.0~7.2(2H) 7.2~7.38(3H)

(C) 1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ [1,5-b] [1,2,4] トリアゾール (2) の合成

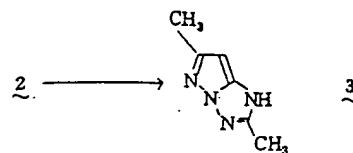


1. 2g (7.5 mmol) を20mlのエタノールに溶かし、これに濃塩酸20mlを加え、加熱還流する。約6時間後エタノールを減圧留去し、重炭酸ナトリウムの飽和水溶液で塩基性にしたのち酢酸エチルで抽出するとほぼ純粋な脱アセチル化 1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ [1,5-b] [1,2,4] トリアゾール(2) 1.6g (95%) を得た。融点87~88℃

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm) : 2.32(3H, s) 2.44(3H, s) 5.02(2H, s) 5.22(1H, s) 7.10~7.40(5H)

(D) 1H-2,6-ジメチルピラゾロ [1,5-b] [1,2,4] トリアゾール(3) の合成



1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ [1,5-b] [1,2,4] トリアゾール(2) 1.6g (7.1 mmol) を液体アンモニア中約0.8gの金属ナトリウムで還元し、目的とする 1H-2,6-ジメチルピラゾロ [1,5-b] [1,2,4] トリアゾール(3) 0.67g (70%) を無色の結晶として得た。融点274~275℃(分解)

質量分析 136 (M⁺, 100%)

元素分析値 C (%) H (%) N (%)

理論値 52.93 5.92 41.15

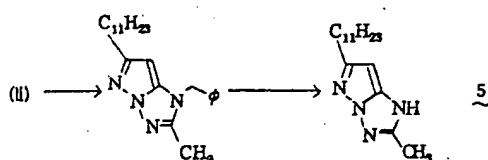
測定値 52.85 6.02 41.01

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃:ピリジン-d₅ = 1:1)

δ (ppm) : 2.35(3H, s) 2.43(3H, s) 5.50

(1H, s)

(実施例2) (例示化合物5の合成)



実施例1で示したN-アミノトリアゾリウムヨージド(II) 5g (16mmol) と5当量の無水ラウリン酸30g (78mmol) 及びトリプロピルアミン11g (77mmol) をDMF 100ml中 140~150℃で約10時間加熱した。DMFをエバポレータで除き酢酸エチルを加え、析出した未反応の無水ラウリン酸をろ過により除きろ液を分液ロートに移し、2Nの水酸化ナトリウム水溶液を加え十分振り、分液した。水層をさらに2回酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を飽和の食塩水で洗ったのち、硫酸マグネシウムで乾燥し、得られた残液に濃塩酸30mlとエタノール50mlを加え約4時間

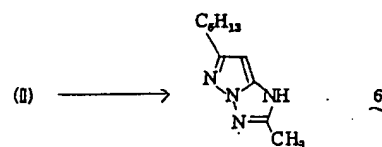
加熱還流後、エタノールを除去し、酢酸エチルで抽出した。通常の後処理を行い、シリカゲルカラムで精製し、1-ベンジル体を0.8g (14%) 得た。

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm) : 0.88(3H, brt, J=7) 1.30(20 H, brs) 2.40(3H, s) 2.80(2H, t, J=7.5) 5.03(2H, s) 5.25(1H, s) 7.10~7.45(5H)

この1-ベンジル体を液体アンモニア中ナトリウムで還元してアルコール以外の有機溶媒に難溶な例示化合物5を約90%の収率で得た。融点154~155℃

(実施例3) (例示化合物6の合成)



n-ヘプタン酸 7.2g (55mmol) をジメチルホ

ルムアミド (DMF) 15ml に溶かし、その中に
トリ-n-プロピルアミン 7.9g (55mmol) を加
え、次に DMF 10ml に溶かしたトリメチルアセ
チルクロリド 6.1g (51mmol) を滴下して加え
た。10分間室温で攪拌後、N-アミノトリアゾリ
ウムヨージド (II) 5g (15.8mmol) とトリ-n-
プロピルアミン 11.3g (79mmol) を加え徐々に
150℃ に加熱し、その温度で約 5 時間攪拌した。
DMF とアミンを減圧留去後 2N 水酸化ナトリウ
ム水溶液 100ml を加え、酢酸エチルにより 3 回
抽出し、抽出液を水と飽和食塩水で洗い硫酸マグ
ネシウム上で乾燥した。ろ過後減圧濃縮し、残渣
をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、
(IV) ($R_1 = -CH_3$, $R_2 = -CH_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $R_3 =$
 $-C_6H_{13}$)
を 2.9g (45%) 得た。

これを実施例 1 の (C) (D) で示した方法に
より脱アシル化及び脱ベンジル化すると 6 を
1.0g (88%) 得ることができた。融点 105~
110℃

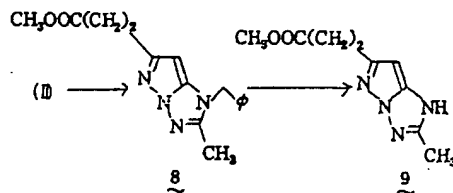
ル体 0.2g (22%) が得られた。

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm) : 2.35(3H, s) 4.95(2H, s) 5.65
(1H, s) 7.05~7.50(8H) 7.80(2H, dd, J=9.0,
1.5)

1-ベンジル体 0.2g (0.69mmol) を液体アン
モニア中 0.05g のナトリウムで還元し、目的とす
る 7 を 0.12g (87%) 得た。融点 ~190℃ (分
解)

(実施例 5) (例示化合物 8, 9 の合成)

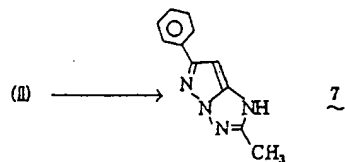


1.00g (32mmol) の (II) を 15ml の N-メチ
ルピロリドンに加え、室温で攪拌し、これに無水
メトキシカルボニルプロピオン酸 2.93g とトリブ
ロピルアミン 4.8ml とを順に加え、130℃ の油

核磁気共鳴スペクトル (DMSO-d₆)

δ (ppm) : 0.85(3H, brt, J=7) 1.32
(8H, brs) 2.45(3H, s) 2.58(2H, t, J=7.5)
5.60(1H, s)

(実施例 4) (例示化合物 7 の合成)



(II) 1.0g (3.16mmol) を無水 DMF の 8
ml に溶かし、その溶液中に無水安息香酸 3.6g
(15.8mmol) とトリ-n-プロピルアミン 2.3g
(15.8mmol) を加え、130℃ で 24 時間加熱攪拌し
た。DMF とトリ-n-プロピルアミンを減圧留
去後エタノール 30ml、濃塩酸 10ml を加え 5 日
間加熱還流した。エタノールと濃塩酸を減圧留去
後、酢酸エチルで抽出し、乾燥、濃縮後、シリカ
ゲルクロマトグラフィーで精製すると 1-ベンジ

ル上で 3 時間加熱した。冷却後酢酸エチルで希釈
し、水で洗浄した (100ml x 2)。酢酸エチル層を
無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、これに
メタノール 30ml と濃塩酸 20ml を加え、7 時間
加熱還流した。冷却後エタノールを減圧濃縮して
除き、残渣を水 100ml に注ぎ、中和して pH
7 としたのち、酢酸エチルで抽出した (50ml x
3)。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾
燥したのち濃縮し、シリカゲルカラム (20g) で
精製して 8 0.16g (17%) を油状物として得
た。

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm) : 2.42(3H, s) 2.60~3.15(4H,
m) 3.63(3H, s) 5.02(2H, s) 5.26(1H, s)
7.12~7.50(5H, m)

元素分析値 C (%) H (%) N (%)

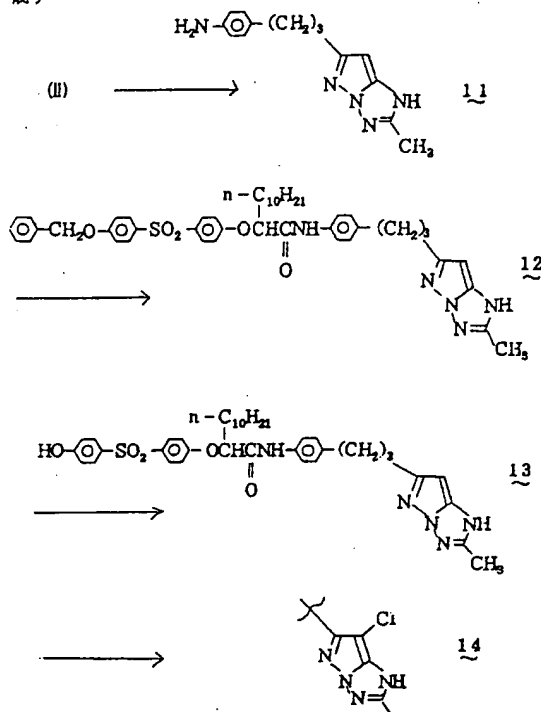
理論値 64.41 6.08 18.78

実験値 64.22 6.30 18.55

この N-ベンジル体を上記と同様にナトリウム還
元して例示化合物 9 を約 80% の収率で得ることが

できた。融点 120~122 °C

(実施例 6) (例示化合物 11, 12, 13, 14 の合成)



と濃塩酸 50 ml との混合溶液に溶解し、10時間加熱還流した。水 100 ml を加えたのちエタノールを減圧濃縮して除いた。アンモニア水で中和したのち酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 140 g, 溶出液ヘキサン: 酢酸エチル = 1:1) にかけて (IX) ($R_1 = -\text{CH}_3$, $R_2 = -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $R_3 = -(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$) 3.8 g (76%) を得た。

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm): 2.03 (2H, m) 2.44 (3H, s) 2.58 ~ 2.85 (4H, m) 5.02 (2H, s) 5.20 (1H, s) 7.04 ~ 7.40 (7H, m) 8.04 (2H, d, J=8.0)

イソプロピルアルコール 80 ml に還元鉄 18 g (0.32 mol), 塩化アンモニウム 1.3 g (25 mmol) 及び水 8 ml を加えて激しく攪拌しながら還流状態になるまで加熱した。これに濃塩酸 0.2 ml を加えて30分間加熱還流した。これに上配ニトロ体 18.0 g (47.8 mmol) を20分間かけて少しづつ

9.5 g (30 mmol) の (II) と 85 g (150 mmol) の無水 4-(p-ニトロフェニル) 酢酸及び 57 ml (300 mmol) のトリプロピルアミンを 150 ml の DMF に溶解した。この混合物を攪拌下、130 °C の油浴上で 6 時間、続いて 140 °C の油浴上で 2 時間、さらに 160 °C の油浴上で 6 時間加熱した。DMF を減圧下に留去したのち酢酸エチルに溶解し、この酢酸エチル溶液を 2N NaOH 水溶液で洗浄 (2回) した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 600 g, 溶出液ヘキサン: 酢酸エチル = 2:1 ~ 1:1) にかけて、7.6 g (45%) の (IV) ($R_1 = -\text{CH}_3$, $R_2 = -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $R_3 = -(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$) を得た。

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm): 2.40 (3H, s) 1.8 ~ 3.3 (12H, m) 5.80 (2H, s) 7.0 ~ 7.4 (9H, m) 8.1 (4H, m)

7.6 g (13 mmol) の (IV) を EtOH 150 ml

つ加え、さらに 1 時間加熱還流した。セライトでろ過し、セライトをエタノールでよく洗浄した。ろ液を濃縮したのち酢酸エチルに溶解し、これを水洗したのち、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。濃縮して粗生成物アニリン体 (IX) の $R_3 = -(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 15.8 g (95%) を得た。

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm): 1.95 (2H, m) 2.38 (3H, s) 2.40 ~ 2.76 (4H, m) 3.38 (2H, br), 4.97 (2H, s) 5.20 (1H, s) 6.53 (2H, m) 6.91 (2H, m) 7.00 ~ 7.38 (5H, m)

このアニリン体 15.8 g (45.7 mmol) を還流状態の液体アンモニア 200 ml に加え攪拌した。これに金属ナトリウム 2.8 g (0.11 mol) を少しずつ加えた。これに塩化アンモニウムを少しずつ加えたのち一夜放置してアンモニアを除去した。残渣を 2N HCl 水溶液に溶解し、酢酸エチルで洗浄した。水層をアンモニア水で中和して、析出した沈殿をろ取した。沈殿を水で、つづいてアセト

ニトリルで洗浄のち乾燥してほとんど純粋な11
7.9 g (88%) を得た。融点 199~203 °C

核磁気共鳴スペクトル

(CDCl₃ + DMSO-d₆)

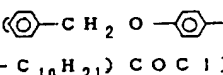
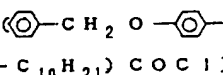
δ (ppm) : 1.88(2H, br, quintet, J=7)
2.41 (3H, s) 2.3~2.8(4H) 5.42(1H, s) 6.56
(2H, d, J=8.5) 6.90(2H, d, J=8.5)

質量分析スペクトル

255 (M⁺, 20%) 136 (100), 119(90)
108(50)

赤外線吸収スペクトル (KBr)

3340, 1605, 1507, 1380, 1270 cm⁻¹

11 3.00 g (11.7mmol) をアセトニトリル 50
ml に加え、これに N, N-ジメチルアセトアミ
ド 25ml を加えて攪拌下還流状態になるまで加熱
した。これに酸クロリド  SO₂- OCH (n-C₁₀H₂₁) COCl) 7.19 g (12.9mmol) のアセトニトリル溶液 (20
ml) を 20 分間で滴下し、さらに 20 分間還流し
た。さらに上記酸クロリド 0.72 g (0.13mmol) の

アセトニトリル溶液 (10ml) を 10 分間で滴下し
たのち、30 分間還流を続けた。冷却後、水 500
ml に注ぎ酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層
を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、シリ
カゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル
300 g, 溶出液クロロホルム:メタノール=80
:1) に供し、7.25 g (80%) の 12 (固体) を得
た。

元素分析値 C (%) H (%) N (%) S (%)

理論値 69.65 6.88 9.02 4.13

測定値 68.99 6.90 8.80 4.07

質量分析 (FD) 776 (M⁺, b.p.)

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm) : 0.88(3H, brt, J=7) 1.0~2.2
(20H, s) 2.38(3H, s) 2.5~2.8(4H, s) 4.68
(1H, brt, J=6) 5.05(2H, s) 5.45(1H, s) 6.8
~7.4(13H, s) 7.7~7.9(4H, s) 8.17(1H, s)
11.6(1H, br)

3.3 g (4.3 mmol) のベンジル体 12 を THF 60
ml に溶かし、10% P.d/C 0.88 g を加えた。

これを 80 気圧の水素雰囲気下、60°C で 3 時間攪拌
した。冷却後、触媒をろ過して除きろ液を濃縮し
た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリ
カゲル 90 g, 溶出液クロロホルム:メタノール=
1:0 ~ 30:1) に供し、2.7 g (92%) の 13 を固体
として得た。

質量分析 (FD) 687 (M⁺ + 2, 50%)

688 (M⁺ + 1, 100)

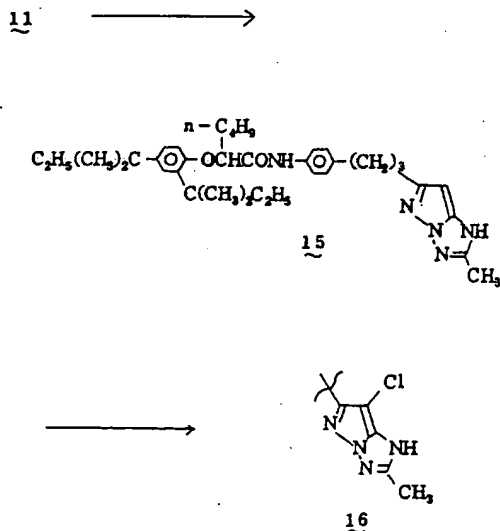
685 (M⁺, 30)

4.25 g (6.20mmol) の 13 と THF 50ml とをジ
クロロメタン 100ml に加え、室温で攪拌して溶
解した。これに 795mg (5.95mmol) の N-クロ
ロコハク酸イミドを加え、15 分間室温で攪拌し
た。水で洗浄 (150ml x 2) のち無水硫酸マ
グネシウム上で乾燥した。濃縮後、シリカゲルカ
ラムクロマトグラフィー (シリカゲル 100 g, 溶
出液クロロホルム:メタノール=50:1~30:1) に
付し 14 4.04 g (90%) を固体として得た。

質量分析 (FD) 722, 721, 720 (9:7:9)

220(b.p)

(実施例 7) (例示化合物 15, 16 の合成)



11, 1.79 g (7.00mmol) と N, N-ジメチルア
ミド 15ml をアセトニトリル 30ml に加え、還流
状態になるまで加熱攪拌した。これに酸クロリド
[(t-C₄H₉)₂C₆H₄OCH (n-C₄H₉) COCl]

2.83 g (7.70 mmol) のアセトニトリル溶液 (10 ml) を15分間かけて滴下し、さらに30分間回流を続けた。冷却後、水 300 ml に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 100 g, 溶出液クロロホルム: メタノール 70:1) で分取し、15 を 3.12 g (76%) 固体として得た。

元素分析値 C (%) H (%) N (%)

理論値 73.81 8.77 11.95

測定値 73.64 8.95 11.93

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm) : 0.50~1.00 (7H, m) 1.00~2.16 (26H, m) 2.44 (3H, s) 2.46 ~ 2.80 (4H, m) 4.66 (1H, t, J=6.0) 5.44 (1H, s) 6.80 ~ 7.34 (6H, m) 7.64 (1H, d, J=9.0) 7.87 (1H, br, s)

3.10 g (5.29 mmol) の 15 と THF 50 ml とをジクロロメタン 100 ml に加え、室温で攪拌して溶解した。これに N-クロロコハク酸イミド 706 mg

(5.29 mmol) を加え、さらに10分間攪拌した。水洗 (150 ml × 2) ののち、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。濃縮後アセトニトリルを加えて結晶化し、一度加熱回流した。冷却後、ろ取し、アセトニトリルで洗浄したのち乾燥し、16 を 2.4 g (73%) 固体として得た。

元素分析値 C (%) H (%) N (%) Cl (%)

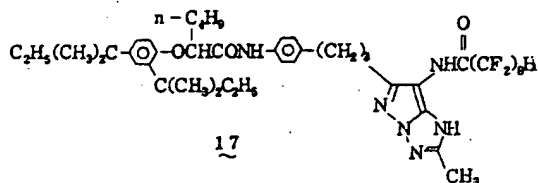
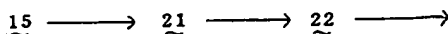
理論値 69.71 8.12 11.29 5.72

測定値 69.36 8.21 11.25 5.78

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm) : 0.48~1.00 (7H, m) 1.06~2.18 (26H, m) 2.45 (3H, s) 2.48 ~ 2.82 (4H, m) 4.67 (1H, t, J=6.0) 6.65 (1H, d, J=8.5) 6.81 ~ 7.34 (6H, m) 7.87 (1H, s)

〔実施例 8〕 (例示化合物 21, 22, 17 の合成)



2.93 g (5.00 mmol) の 15 を 25 ml の酢酸に加え室温で攪拌した。これに亜硝酸イソアミル 586 mg (5.00 mmol) を滴下し、さらに 1 時間攪拌した。これを、水 300 ml にゆっくり加え、析出した沈殿をろ取し、水洗した。減圧下に乾燥し、7-ニトロシロリン体 21 2.95 g (98%) を固体として得た。融点 約 85℃

2.85 g (4.83 mmol) の 7-ニトロシロリン体 21 をエタノール 50 ml に溶解し、窒素雰囲気下で回流状態まで加熱した。これに、塩化第一スズ 4.38 g

(23.1 mmol) の濃塩酸溶液 (10 ml) を10分間かけて滴下した。さらに30分間回流を続けたのち、冷却した。これを水 150 ml に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち濃縮乾固した。こうして 7-アミノ体 22 とスズとの錯体を得た。

遊離の 22 は塩基で処理することにより得ることができるが、空気酸化されやすい。ここでは、錯体のまま次の反応に使用した。

この 7-アミノ体 22 をピリジン 25 ml に溶解し、窒素気流下に水冷しながら攪拌した。これに酸クロリド [H(CF₂)₈COCl] 2.15 g (4.63 mmol) を滴下し、さらに 1 時間攪拌した。これを水 250 ml に注ぎ酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を 2N 塩酸で洗浄のち水で洗浄した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 150 g, 溶出液クロロホルム: メタノール = 100:1) で分取して、溶出液を濃縮乾固し、17 3.43 g (72%) を得た。

昭和59年10月20日

核磁気共鳴スペクトル (CDC1₃)

δ (ppm) : 0.52~1.01(7H, m) 1.02~2.15
(26H, m) 2.42(3H, s) 2.46 ~ 2.78(4H, m)
4.60(1H, t, J=6.0) 6.30(1H, tt, J=51.0,
5.0) 7.45(1H, d, J=8.5) 6.85~7.38(6H, m)
8.90(1H, brs) 10.0(1H, brs) 10.3(1H, brs)

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 飯田敏

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第45601号

2. 発明の名称

ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4]

トリアゾール誘導体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県足柄市中郷210番地

名称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大西 寛

4. 代理人

住所 東京都港区新橋2丁目14番6号

長久保ビル2階

電話 東京03(591)7387

氏名 (7643) 弁理士 飯田 敏

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正により増加する発明の数

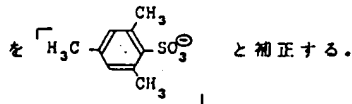
0

7. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲の欄」及び「発明の詳細な説明の欄」

8. 補正の内容

(1) 明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙の通り補正する。

(2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の記載を下記の通り補正する。

1) 第12ページ14行目の「CH₃SO₄[⊖]」

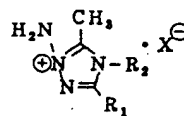
2) 第13ページ1行目の「トリアゾーメル」

を「トリアゾール」と補正する。

以上

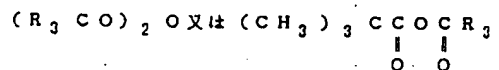
特許請求の範囲

(1) 一般式



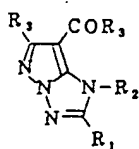
(式中、R₁ は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、R₂ はアルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、Xは酸根を示す。)

で表わされるN-アミノトリアゾリウム塩と一般式



(式中R₃ は水素原子、アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示す。)

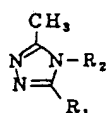
で表わされる酸無水物とを環化縮合させて、一般式



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は前記と同じ意味をもつ。)

で表わされる 7-アシル化ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールを得ることを特徴とするピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導体の製造方法。

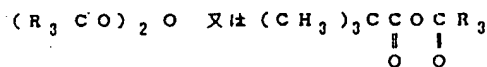
(2) 一般式



(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、

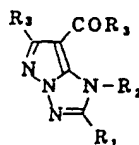
(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R_2 はアルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 X は酸根を示す。)

で表わされる N-アミノトリアゾリウム塩と一般式



(式中 R_3 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示す。)

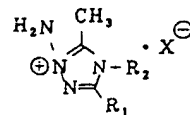
で表わされる酸無水物とを環化縮合させて、一般式



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は前記と同じ意味を

R_2 はアルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示す。)

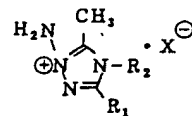
で表わされるトリアゾール化合物を N-アミノ化して前記一般式



(式中、 R_1 及び R_2 は前記と同じ意味をもつ。 X は酸根を示す。)

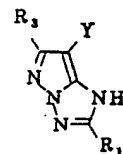
で表わされる N-アミノトリアゾリウム塩を得る特許請求の範囲第 1 項記載のピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導体の製造方法。

(3) 一般式



もつ。)

で表わされる 7-アシル化ピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾールを得、これを脱アシル化後、還元して離脱基 Y を導入して、一般式



(式中、 R_1 及び R_3 は前記と同じ意味をもち、Y は水素原子またはカップリング離脱基を表わす。)

で表わされるピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール化合物を得ることを特徴とするピラゾロ [1, 5-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導体の製造方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.